

# HEAT SHRINKABLE POLYESTER FILM

Patent number: JP2004058383

Publication date: 2004-02-26

Inventor: NISHIWAKI KAZUHIRO; SAWA KOICHI; TOMITA YASUHIRO; SHIGEMATSU YASUNARI

Applicant: MITSUBISHI PLASTICS IND

Classification:

- international: B29C61/06; C08J5/18; B29C61/06; C08J5/18; (IPC1-7): B29C61/06; C08J5/18; B29K67/00; B29K105/02; B29L7/00; C08L67/00

- european:

Application number: JP20020218085 20020726

Priority number(s): JP20020218085 20020726

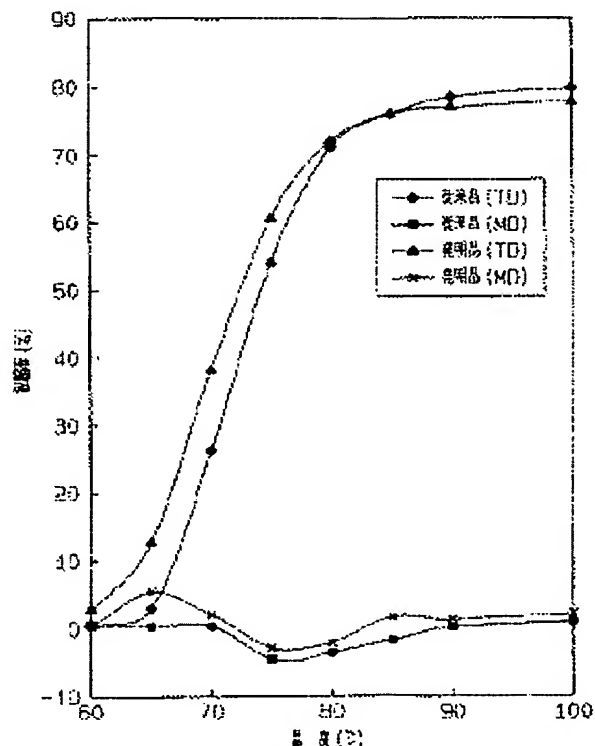
Report a data error here

## Abstract of JP2004058383

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat shrinkable polyester film having excellent shrink finishing without problem of blowing out contents by increasing a shrinkage factor in a low-temperature region and suppressing a stress at a film shrinkage time to a low value.

SOLUTION: The heat shrinkable polyester film has the shrinkage factor of the film after the film is treated in warm water of 85[deg.]C for 10 s in a main shrinkage direction of 70 % or more and a maximum shrinkage stress in the main shrinkage direction by a thermal stress and strain measuring unit (TMA) of 12.0 MPa or less. The polyester film has a maximum refractive index n[gamma] of 1.650 or less. This polyester film becomes excellent shrink finishing when the film is used for a shrinkage label of a bottle while the film has a high shrinkage in a low-temperature region.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-58383

(P2004-58383A)

(43) 公開日 平成16年2月26日 (2004.2.26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
B 2 9 C 61/06	B 2 9 C 61/06 Z A B	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C 0 8 J 5/18 C F D	4 F 2 1 0
// B 2 9 K 67:00	B 2 9 K 67:00	
B 2 9 K 105:02	B 2 9 K 105:02	
B 2 9 L 7:00	B 2 9 L 7:00	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-218085 (P2002-218085)  
 (22) 出願日 平成14年7月26日 (2002.7.26)

(71) 出願人 000006172  
 三菱樹脂株式会社  
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
 (74) 代理人 100068755  
 弁理士 恩田 博宣  
 (74) 代理人 100105957  
 弁理士 恩田 誠  
 (72) 発明者 西脇 一弘  
 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂  
 株式会社長浜工場内  
 (72) 発明者 澤 晃一  
 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂  
 株式会社長浜工場内

最終頁に続く

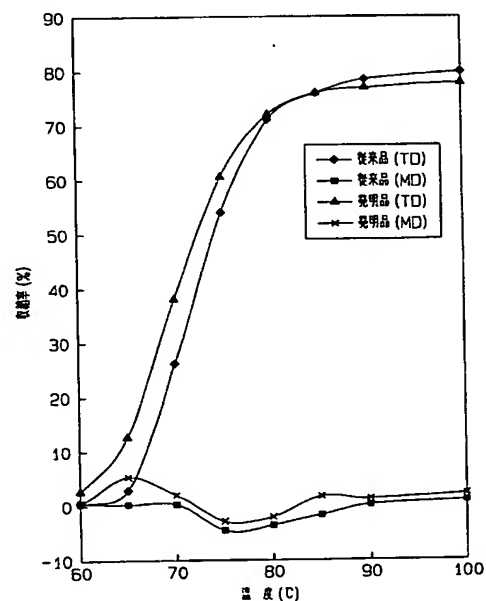
(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルム

## (57) 【要約】

【課題】 低温領域での収縮率を大きくするとともに、フィルムの収縮時の応力を低く抑えることにより内容物の吹き出しの問題がなく収縮仕上がり優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供する。

【解決手段】 熱収縮性ポリエステル系フィルムは、85℃の温水中で10秒間処理後のフィルムの収縮率が主収縮方向において70%以上であり、熱応力歪み測定装置 (TMA) による前記主収縮方向の最大収縮応力が12.0MPa以下であることを特徴とする。また、熱収縮性ポリエステル系フィルムは最大屈折率 $n_y$ が1.650以下である。この熱収縮性ポリエステル系フィルムは、低温領域で高収縮でありながら、ボトルの収縮ラベルに使用した際に収縮仕上がり優れたものとなる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

85℃の温水中で10秒間処理後のフィルムの収縮率が主収縮方向において70%以上であり、熱応力歪み測定装置(TMA)による前記主収縮方向の最大収縮応力が12.0 MPa以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

## 【請求項 2】

前記フィルムの最大屈折率 $n_y$ が1.650以下である請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

10

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、熱収縮性ポリエステル系フィルムに係り、特にボトルの底部から首部付近まで被覆可能な収縮ラベル等として好適に使用できる熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

収縮包装や収縮結束包装、あるいはプラスチック容器のラベル、ガラス容器の破壊飛散防止包装やラベル、キャップシール等に広く熱収縮性フィルムが使用されている。その使用目的も単なるディスプレイ効果だけでなくファッション性、遮光性、封滅(封緘)性なども要求される中、容器に対するラベル被覆部位も従来の肩口もしくは胴部のみでなく、容器底部から首部あるいは天部まで全面被覆する用途が増えてきている。また、リサイクルを容易にするため、着色ポリエステル(PET)ボトルが敬遠されていることも遮光性、内容物保護の機能を収縮ラベルに求めている状況も全面被覆の方向を助長している。そこで、このような全面被覆ラベル用途等には、フィルムの機能として容器首部あるいは天部まで収縮する高収縮性が要求される。

20

## 【0003】

また、最近の熱収縮性フィルムにおけるラベリング工程では、内容物を容器に充填した後にフィルムのシュリンクを行うことが主流となりつつあり、この方法では内容物の温度上昇による品質低下を回避するとともに、コストダウンのためPETボトルの薄肉化を進めている。そのためにシュリンク時の温度を下げ、ボトルの変形を防ぐ必要が出てきている。そこで、収縮時の応力を低く抑える必要がある。

30

## 【0004】

熱収縮性フィルムの材質としては、ポリ塩化ビニル(PVC)、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SBS)及びポリエステル系樹脂が最もよく知られている。ところが、PVC、SBSは低温領域での加熱収縮時の収縮斑やしわが少なく収縮仕上がり性は優れているものの、低温領域での収縮性が不足しており上記に示すような用途には適していない。また、PVC、SBSとも自然収縮(常温よりやや高い温度、例えば夏場においてフィルムが本来の使用前に収縮してしまうこと)率が大きいことから、フィルム設計上の妨げとなっている。そこで、上記用途には一般的に熱収縮性のポリエステル系フィルムが使用される。

40

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、熱収縮性ポリエステル系フィルムは自然収縮率は非常に低く、低温領域での高収縮性も得られ易いものの、例えば、PETボトルに内容物を入れた状態で被覆させると、シュリンク時に内容物が吹き出し易いという問題がある。また、加熱収縮時に収縮斑やしわが発生し易く、収縮時の応力が高いことによるボトルの変形もあるので問題を有している。そこで、低温領域で高収縮でありながら、収縮応力を抑えた収縮仕上がりの優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムが切望されている。

## 【0006】

本発明は前記従来の問題に鑑みてなされたものであって、その目的は低温領域での収縮率

50

を大きくするとともに、フィルムの収縮時の応力を低く抑えることにより内容物の吹き出しの問題がなく収縮仕上がりに優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することにある。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明では、85℃の温水中で10秒間処理後のフィルムの収縮率が主収縮方向において70%以上であり、熱応力歪み測定装置（TMA）による前記主収縮方向の最大収縮応力が12.0MPa以下であることを特徴とする。この物性を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムは、低温領域で高収縮でありながら、ボトルの収縮ラベルに使用した際に収縮仕上がりが優れたものとなる。

10

#### 【0008】

請求項2に記載の発明では、請求項1に記載の発明において、前記フィルムの最大屈折率 $n_y$ が1.650以下である。この発明では、より良好な収縮仕上がりとなる。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体化した実施の形態を説明する。

本発明のフィルムでは、85℃の温水中で10秒間処理後の主収縮方向における収縮率を70%以上にしながら、その方向の熱応力歪み測定装置（TMA（サーマル・メカニカル・アナライザ））で測定した最大収縮応力を12.0MPa以下とする必要がある。好ましくは10.0MPa以下である。これには、以下に示すような $T_g$ を下げた材料を使用するとともに、延伸による配向が大きくなるように、その延伸条件を制御する必要がある。

20

#### 【0010】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいては、上記の収縮特性を発現させるために材料特性も工夫したほうがよい。

本来ポリエステル系樹脂は結晶性樹脂であり、フィルムを延伸することによって配向結晶化してしまう。収縮フィルムは通常、印刷及び溶剤を用いた製袋工程が伴う。そこで、印刷適正及び溶剤シール性を向上させるために構成材料自体の結晶性を下げることが必要となる。しかし、構成材料の樹脂を完全に非晶性としてしまうと、熱収縮性フィルムとして十分に要求特性を満足させることが困難となる。従って、適度な結晶性を付与させることが重要である。

30

#### 【0011】

非晶性のポリエステル系フィルムでは、その粘弾性特性に応じて急激な収縮カーブの立ち上がりとなり、非常に高い収縮応力を有している。一方、適度な結晶性を付与させることによって、高温時での収縮率が低減されるために、結果的に収縮カーブ曲線が緩やかになり、収縮仕上がり性を向上させることが期待できる。

#### 【0012】

さらに、結晶性を付与させることによって、延伸後のフィルムの厚み精度に影響を及ぼす。延伸加工条件によっても厚み精度を向上させる方法はいくつかあるが、最も厚み精度に影響するのは構成材料の樹脂の結晶性である。

40

#### 【0013】

延伸加工の初期の段階において、加熱されるフィルムを部分的に見た場合、不均一な温度分布を示すことがある。この場合、より高い温度の個所から延伸が開始される。使用する樹脂が非晶性樹脂の場合では、延伸されて薄くなった個所がより延伸され、フィルム全体が不均一な延伸となる。

#### 【0014】

一方、結晶性がある場合、初期に延伸された部分は薄くなるとともに配向結晶化により延伸応力が大きくなるので、非延伸部分が延伸され易くなり、その結果、フィルム全体で均一延伸されることによって厚み精度が向上するのである。

#### 【0015】

50

本発明フィルムの素材となるポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールを主成分とするエチレンテレフタレート系共重合ポリエステルが好適に用いられる。共重合成分としては、ジカルボン酸としてイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸等、ジオール成分としてネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ブタンジオール等を用いた共重合ポリエステルが工業的に容易に入手でき、かつ収縮性も良好で好ましい。

#### 【0016】

本発明において用いる共重合ポリエステルにおいては、ジカルボン酸成分100モル%及びジオール成分100モル%の合計量200モル%中、共重合成分が合計20モル%以上、より好ましくは30モル%以上とするのがよい。共重合成分が合計20モル%未満の共重合ポリエステルはフィルムにした際の結晶化度が高くなり、収縮仕上がり、溶剤シール性が劣るので好ましくない。

10

#### 【0017】

なお、本発明フィルムの極限粘度は0.5以上、好ましくは0.6以上がよい。フィルムの極限粘度が0.5未満であると耐破断性が低下し易い。

また、本発明のフィルムでは、フィルムの易滑性を向上させるため、有機滑剤、無機滑剤等の微粒子を含有させてもよく、静防剤（帯電防止剤）等を練り込み方法やコーティング方法によって付与させることも可能である。本発明に使用される原料は各成分をもつポリエステル樹脂を混合した状態で使用されるにとどまらず、重合段階において上記内容と同等のポリエステルを作成し、使用することもできる。

20

#### 【0018】

次に本発明フィルムの製造方法を具体的に説明するが、下記製造方法には限定されない。重合反応によって得られた共重合ポリエステルを混合し、200～320℃の温度で熔融押出する。押出に際しては、Tダイ法、チューブラ法等の方法を採用してもよい。

#### 【0019】

Tダイ法を用いた場合、押出後表面温度15～80℃のキャスティングドラム上で急冷して、厚さ30～300μmの未延伸フィルムを形成する。得られた未延伸フィルムを、加熱縦延伸ロールを用いて、ロール温度60～120℃にて1.0～1.3倍、好ましくは1.0～1.1倍延伸する。縦延伸後、テンターを用いて延伸温度60～120℃にて1.7～7.0倍延伸し、55～100℃の温度で熱処理して巻き取る。

30

#### 【0020】

ここで、前記フィルムの諸特性のうち、収縮特性は主に延伸倍率と延伸温度に依存するので、主収縮方向の収縮率を上げるという面からは、高倍率、低温延伸が好ましい。一方、収縮応力も延伸温度に主に依存し、高倍率、低温延伸ほど収縮能力が大きくなり、また延伸後の熱処理（アニーリング、特に弛緩熱処理）の影響もある。収縮率の温度依存性をよりなだらかに設定するためには、やや高温での延伸を行いつつ延伸倍率を調整するのが一つの方法であり、延伸後のフィルムの平坦性改良や収縮率調整のために熱処理を行う場合には、ポリエステルの結晶化を促進しない低温で行うことである。それにより、加熱収縮時初期のフィルムの挙動に大きく影響する収縮応力を抑え、なだらかな収縮特性を示すフィルムを得ることが可能になる。具体的な温度条件は使用するポリエステルの種類に応じて適宜設定することができる。

40

#### 【0021】

また、本発明においては、前記延伸工程中、延伸前又は延伸後に、フィルムの片面又は両面にコロナ放電処理等の表面活性化処理を施して、フィルムの印刷層に対する接着性を向上させることも可能である。また、上記延伸工程中、延伸前又は延伸後に、フィルムの接着性、帯電防止性、滑り性、遮光性等を向上させることも可能である。さらに、例えば、芯層に上記ポリエステル樹脂を用い、表層に結晶化度を該ポリエステル樹脂よりも下げた共重合ポリエステル樹脂層を設ける等、共押出法等による積層フィルムとすることもできる。

#### 【0022】

50

## (実施例及び比較例)

以下、実施例及び比較例について説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

## 【0023】

## (試料の調製)

表1に示すように、酸成分の主成分をテレフタル酸とし一部をイソフタル酸 (IPA) とするとともに、ジオール成分の主成分をエチレングリコール (EG) とし、一部を1, 4-シクロヘキサジメタノール (CHDM)、1, 4-ブタンジオール (BD) としたポリエステルを製造するとともに、延伸条件を変えてフィルムを作成した (厚み50 $\mu$ m)

10

## 【0024】

実施例1～実施例3、比較例1及び比較例2のいずれの場合も、横方向の延伸倍率は5.5倍で一定とし、縦方向の延伸倍率を表1に示すように変化させた。また、実施例1、実施例3、比較例1及び比較例2では延伸後60℃で熱処理を行い、実施例2では60℃で9%の横弛緩を行った。即ち、実施例2では5.5倍の横延伸の9%が弛緩され、最終的には横方向の延伸倍率が5倍となった。

## 【0025】

なお、比較例3は市販の高収縮シュリンクフィルム (東洋紡績 (株) 製) であって、ジカルボン酸成分はテレフタル酸100mol%であり、ジオール成分はエチレングリコール66%、ジエチレングリコール2%、1, 4-ブタンジオール10mol%、ネオペンチルグリコール22mol%である。

20

## 【0026】

## (フィルムの特性評価)

試料の調製で得られたフィルムの特性を評価した。フィルムの評価は以下の通りである。

## 【0027】

## (1) 収縮率

主収縮方向の収縮率の測定は下記の方法により行った。

フィルムを主収縮方向に150mm、主収縮方向に垂直方向に25mmの大きさに切り取ってサンプルを作成し、サンプル測定方向に100mm間隔の標線を付して、85℃の温水に10秒浸漬させ、下式により求めた。

30

## 【0028】

収縮率 =  $\{ (100 - L) / 100 \} \times 100 (\%)$

(Lは収縮後の標線間隔: 単位mm)

## (2) 収縮応力

セイコー電子工業 (株) 製の熱応力歪測定装置 (TMA)、TMA/SS150Cにより測定した。測定条件はサンプル幅3mm、チャック間隔5mm、昇温スピード5℃/min、荷重9.8kN/m<sup>2</sup>で行った。

## 【0029】

## (3) 最大屈折率

アタゴ光学社製アッペ式屈折計を用い、フィルム面内の屈折率の最大値、即ち1軸延伸フィルムの延伸方向の屈折率を $n_y$ とした。屈折率の測定は、ナトリウムD線を用い、23℃で行った。

40

## 【0030】

## (4) 低温ラベリング性

格子目を入れたフィルムを円筒状にしてペットボトルの首部まで全面に被せ、蒸気シュリンクトンネルを通過させてボトルに装着し、収縮外観を評価した。蒸気シュリンクトンネルの温度は65～70℃にて実施した。ラベルの格子目の歪みがなく密着性も優れ美しい仕上がりのものを (○)、歪み、しわ等が僅かにあるが実用上支障がないものを (△)、完全な収縮不足もしくは仕上がり性が全く実用レベルに達しないものを (×) とした。

## 【0031】

50

## (5) 内容物の吹出し

500mlのペットボトルに水を一杯に入れ、円筒状にしたフィルムをボトルの首部まで全面に被せ、蒸気シュリンクトンネルを通過させて装着させた時に内容物が吹出すか否かで評価した。ほとんど吹出しのないものを(○)、時々吹出しが起こるものを(△)、かなりの頻度で吹出すものを(×)とした。

【0032】

各実施例及び比較例のサンプル評価結果を表2に示す。

【0033】

【表1】

	IPA量 (mol%)	ジオール成分量(mol%)				延伸温度 (℃)	延伸倍率 (縦)
		EG	CHDM	BG	*		
実施例 1	11	66.5	18.5	15	—	79	1.02
実施例 2	8	66.5	18.5	15	—	78	1.02
実施例 3	8	66.5	18.5	15	—	78	1.00
比較例 1	8	66.5	18.5	15	—	84	1.05
比較例 2	8	66.5	18.5	15	—	78	1.10
比較例 3	0	66	—	10	$\frac{2}{22}$	不明	不明

EG: エチレングリコール

CHDM: 1, 4-シクロヘキサジメタノール

BD: 1, 4-ブタンジオール

\*: ジエチレングリコール(2)+ネオペンチルグリコール(22)

【0034】

【表2】

10

20

30

	主収縮 方向の 収縮率 (%)	TMA 収縮応 力*	最大屈 折率 $n\gamma$	収縮仕上がり			
				低温ラ ベリン グ性	内容物 吹出し	実用性	総合 評価
実施例 1	76	9.1	1.5763	○	○	○	◎
実施例 2	75	7.8	1.6307	○	○	○	◎
実施例 3	76	10.5	1.6510	△	○	○	○
比較例 1	52	7.8	1.6330	×	○	×	×
比較例 2	76	13.1	1.6420	△	△	△	△
比較例 3	77	17.6	1.6404	△	×	△	×

\* (MPa)

表 2 から本発明の主収縮方向の収縮率、TMA 収縮応力、最大屈折率  $n\gamma$  の範囲を満足する実施例 1～3 は低温ラベリング性、内容物の吹出しのいずれも優れていることが分かる。これに対して比較例 1～3 についてみると、収縮仕上りに劣ることが分かる。

## 【0035】

図 1 に本発明のポリエステル系フィルムと、従来品（比較例 3 の市販品）のポリエステル系フィルムの温水に浸漬したときの、横方向（TD 方向）及び縦方向（MD 方向）の収縮特性を示す。従来品では 85℃までは TD 方向の収縮率が本発明品より低く、85℃を超えると本発明品より収縮率が高くなる。そして、ほぼ 65～73℃の範囲では TD 方向の収縮率の差が 10%以上ある。即ち、本発明品では低温のシュリンカーでも十分対応できることが判る。

## 【0036】

また、図 2 に本発明のポリエステル系フィルムと、従来品（比較例 3 の市販品）のポリエステル系フィルムの TMA 収縮応力の温度変化を示す。従来品では 75℃にピークがあり、その値は約 270g であった。一方、発明品 A では 71℃付近にピークがあり、その値は約 160g であった。発明品 B では 67℃付近にピークがあり、その値は約 150g であった。

## 【0037】

この実施の形態では以下の効果を有する。

(1) 熱収縮性ポリエステル系フィルムを 85℃の温水中で 10 秒間処理後のフィルムの収縮率が主収縮方向において 70%以上で、熱応力歪み測定装置（TMA）による前記主収縮方向の最大収縮応力が 12.0MPa 以下としたことにより、低温領域での収縮率を大きくするとともに、フィルムの収縮時の応力を低く抑えることができ、内容物の吹き出しの問題がなく収縮仕上りに優れた熱収縮性フィルムとなる。

## 【0038】

(2) 前記フィルムの最大屈折率  $n\gamma$  が 1.650 以下とすることにより、低温ラベリング性が向上する。

実施の形態は前記に限らず、例えば、以下のようにしてもよい。

## 【0039】

○ 熱収縮性ポリエステル系フィルムの素材となるポリエステルは、前記共重合ポリエス

10

20

30

40

50



テルだけを用いても、共重合ポリエステルにエチレンテレフタレート系ポリエステル、ブチレンテレフタレート系、シクロヘキサントレフタレート系等のポリエステルの30重量%以下の範囲で混合してもよい。

【0040】

○ フィルムの材料として、エチレンテレフタレート系共重合ポリエステルに、ポリエーテルを共重合したポリブチレンテレフタレートをブレンドしてもよい。ポリエーテルの中でもポリアルキレングリコールが、重合面や品質面から好ましい。また、エチレンテレフタレート系共重合ポリエステルの共重合成分としてポリアルキレングリコールを使用してもよい。

【0041】

前記実施の形態から把握される請求項記載以外の技術的思想（発明）について、以下に記載する。

（1） 請求項1又は請求項2に記載の発明において、前記フィルムの素材となる樹脂は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールを主成分とするエチレンテレフタレート系共重合ポリエステルである。

【0042】

（2） 前記技術的思想（1）において、前記共重合成分としては、ジカルボン酸としてイソフタル酸が、ジオール成分として1, 4-シクロヘキサンジメタノール及び1, 4-ブタンジオールが用いられている。

【0043】

（3） 前記技術的思想（1）又は（2）に記載の発明において、前記フィルムは温度78～80℃で縦方向の延伸倍率が1.0～1.03、横方向の延伸倍率が5.3～5.7倍の延伸処理が施されている。

【0044】

【発明の効果】

以上詳述したように請求項1及び請求項2に記載の発明によれば、低温領域での収縮率を大きくするとともに、フィルムの収縮時の応力を低く抑えることができるため、低温のシュリンカーでも十分対応でき、収縮時のフィルムのしわ、歪み、収縮斑等が少なく、かつ内容物の吹出しのない優れた熱収縮性フィルムが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ポリエステルフィルムの収縮特性を示すグラフ。

【図2】 ポリエステルフィルムの収縮応力と温度との関係を示すグラフ。

【符号の説明】

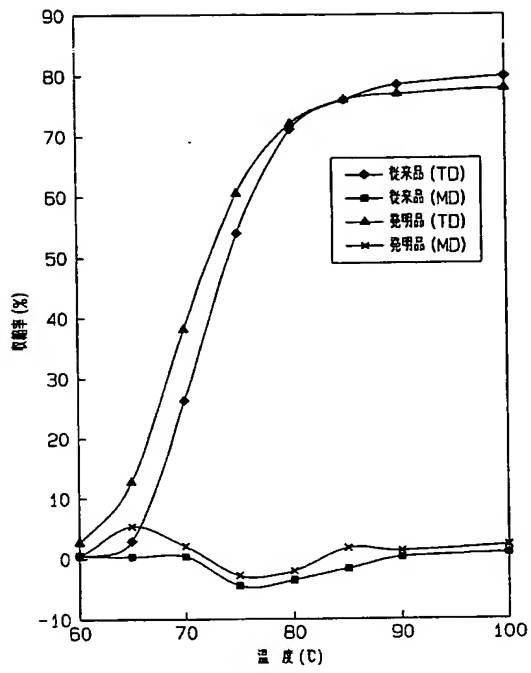
A, B…発明品

10

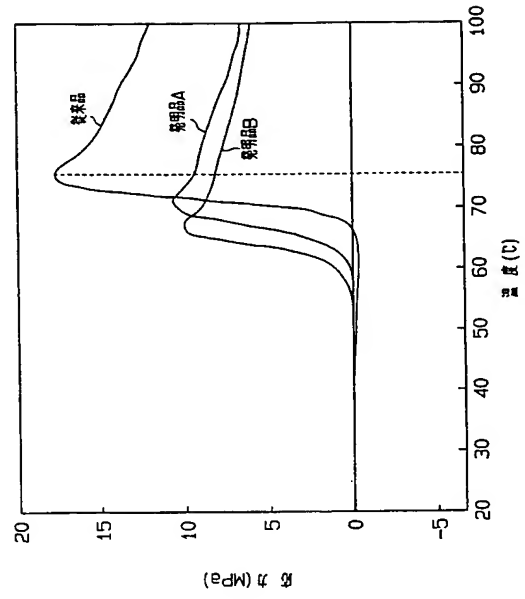
20

30

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 L 67:00

F I

C 0 8 L 67:00

テーマコード (参考)

(72)発明者 富田 康弘

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂 株式会社長浜工場内

(72)発明者 重松 靖得

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂 株式会社長浜工場内

Fターム(参考) 4F071 AA46 AF31Y AF61Y AH06 BA01 BB06 BB07 BC01

4F210 AA24 AE01 AG01 AH54 AR01 AR12 RA03 RC02 RG02 RG04

RG43